

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam. & Legal Stat

(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

16130944

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 2000150148 A2 20000530 <No. of Patents: 001>

ORGANIC EL ELEMENT (English)

Patent Assignee: STANLEY ELECTRIC CO LTD

Author (Inventor): FUKUDA YOICHI; KAJIKAWA MASATAKA; OGAWA AKIO; TAKAYAMA KOICHI; AKAGI TSUTOMU

IPC: *H05B-033/10; C09K-011/06; C23C-014/06; C23C-014/12; H05B-033/14; H05B-033/22

CA Abstract No: *133(02)024495F; 133(02)024495F

Derwent WPI Acc No: *C 00-614187; C 00-614187

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
JP 2000150148	A2	20000530	JP 98317944	A	19981109 (BASIC)

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 98317944 A 19981109

DIALOG(R)File 347:JAP10

(c) 2003 JPO & JAP10. All rts. reserv.

06564405

ORGANIC EL ELEMENT

PUB. NO.: 2000-150148 [JP 2000150148 A]

PUBLISHED: May 30, 2000 (20000530)

INVENTOR(s): FUKUDA YOICHI

KAJIKAWA MASATAKA

OGAWA AKIO

TAKAYAMA KOICHI

AKAGI TSUTOMU

APPLICANT(s): STANLEY ELECTRIC CO LTD

APPL. NO.: 10-317944 [JP 98317944]

FILED: November 09, 1998 (19981109)

INTL CLASS: H05B-033/10; C09K-011/06; C23C-014/06; C23C-014/12;
H05B-033/14; H05B-033/22

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To simply and easily prevent mixing-in of foreign matters and deterioration at a low cost, by using a deposited polymerization film formed through a condensation-polymerization reaction, dry process not involving water, as a film acting as a hole transporting layer or a luminescent layer, or a layer functioning both as the two layers.

SOLUTION: Diamino-carbazole, etc., and methylene-diphenyl disocyanate, etc., are vapor-deposited at the same time on a glass substrate provided with an ITO film as a positive electrode and then heat-treated to form a deposited polymerization film made of polyurea, and an Mg-Ag alloy, etc., is vapor-deposited thereon as a negative electrode. Thus, an organic EL element is obtained with the deposited polymerization film functioning both as a hole transporting layer and a luminescent layer. Luminescent color of the deposited polymerization film can be adjusted, when necessary, by dispersively incorporating a luminescence dye into it, or it can function as a hole transporting layer by further providing a luminescent layer on it. The organic EL element less liable to deterioration can be obtained by this dry process only.

COPYRIGHT: (C)2000, JPO

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
H05B 33/10		H05B 33/10	3K007
C09K 11/06	690	C09K 11/06	4K029
C23C 14/06		C23C 14/06	Q
14/12		14/12	
H05B 33/14		H05B 33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全8頁) 最終頁に続く

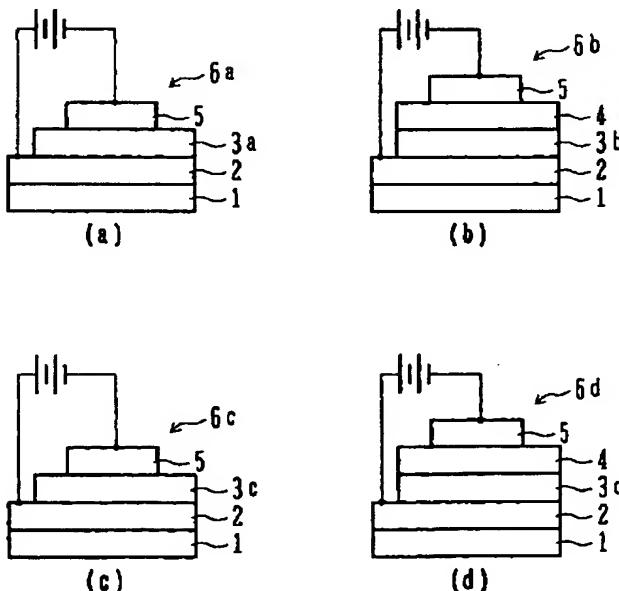
(21)出願番号	特願平10-317944	(71)出願人	000002303 スタンレー電気株式会社 東京都目黒区中目黒2丁目9番13号
(22)出願日	平成10年11月9日(1998.11.9)	(72)発明者	福田 洋一 神奈川県横浜市青葉区荏田西1-3-1 スタンレー電気株式会社技術研究所内
		(72)発明者	梶川 政隆 神奈川県横浜市青葉区荏田西1-3-1 スタンレー電気株式会社技術研究所内
		(74)代理人	100091340 弁理士 高橋 敬四郎 (外1名)
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機EL素子

(57)【要約】

【課題】 有機EL素子における発光層、正孔輸送層あるいは電子輸送層は、低分子系材料からなる蒸着膜、または、湿式成膜法によって形成された高分子系材料膜によって従来より形成されているが、前記の低分子系材料からなる蒸着膜には再結晶化や凝集化が起こりやすく、その結果として、素子の劣化が進行しやすい。一方、湿式成膜法によって高分子系材料膜を成膜すると、1つの有機EL素子を作製する際に、高分子系材料膜を成膜するためのウエットプロセスと少なくとも陰極を形成するためのドライプロセスの両方を行わなければならなくなるため、有機EL素子を作製するための手間およびコストが増大する。

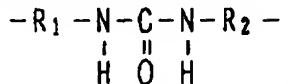
【解決手段】 正孔輸送層または発光層として機能する層を蒸着重合膜によって形成する。



【特許請求の範囲】

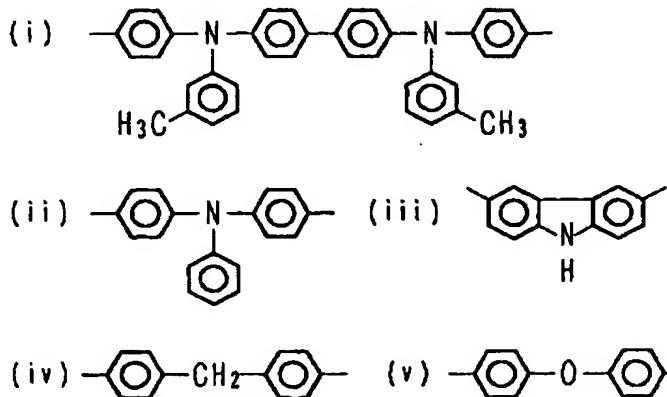
【請求項1】 蒸着重合膜を有し、該蒸着重合膜が正孔輸送層または発光層として機能することを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】 前記の蒸着重合膜が、水の生成を伴わな



…(I)

(式中のR₁, R₂は、それぞれ下記(i)～(v)から選ばれた互いに異なる官能基を表す。)



で表される繰返し単位を有するポリウレアである、請求項1または請求項2に記載の有機EL素子。

【請求項4】 前記の蒸着重合膜中に蛍光色素が分散されている、請求項1～請求項3のいずれかに記載の有機EL素子。

【請求項5】 前記の蒸着重合膜が正孔輸送層と発光層とを兼ねている、請求項1～請求項4のいずれかに記載の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 蛍光性を有する有機材料を発光材料として用いた有機EL素子は、図3(a)に示すように、透明基板上11上に陽極12、発光層13、陰極14が順次積層された層構成を基本とする薄膜発光素子であり、無機EL素子に比べて低電圧で駆動させることができる等の利点を有することから、表示装置の画素として、あるいは、バックライト等の面光源として、その実用化が進められている。

【0003】 上記の層構成を基本とする有機EL素子では、その特性を向上させるため、図3(b)に示すように、陽極12と発光層13との間に正孔輸送層15が設けられたり、図3(c)に示すように、発光層13と陰極14との間に電子輸送層16が設けられたり、あるいは、図3(d)に示すように、陽極12と発光層13と

い縮重合反応によって成膜された蒸着重合膜である、請求項1に記載の有機EL素子。

【請求項3】 前記の蒸着重合膜が、下記一般式(I) [化1]

の間に正孔輸送層15が設けられると共に発光層13と陰極14との間に電子輸送層16が設けられたりする。

【0004】 有機EL素子用の透明基板としては、透明ガラス基板または透明樹脂基板が多用されている。また、陽極としては、Au等の仕事関数が大きい金属もしくは合金からなる透明電極、または、ITO, SnO₂, ZnO等からなる透明電極が一般に使用されており、当該陽極は、真空蒸着法やスパッタリング法等のドライプロセスによって成膜される。そして、陰極としては、仕事関数が小さい金属、合金またはこれらの混合物、例えばCa, Al, Al-Li合金, Mg-Ag合金, Mg-Al合金, Mg-In合金等からなるものが一般に使用されており、当該陰極もまた、真空蒸着法やスパッタリング法等のドライプロセスによって成膜される。

【0005】 一方、発光層、正孔輸送層および電子輸送層はそれぞれ有機材料によって形成される。これらの層は、通常、トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム(以下、このものを「Alq₃」と略記する。)やN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(以下、このものを「TPD」と略記する。)によって代表される低分子系材料からなる蒸着膜によって形成されるが、ポリパラフェニレンビニレン(以下、このものを「PPV」と略記する。)誘導体によって代表される高分子系材料をその材料として使用することも試みられている。高分子系材料によって上記の層を形成する際に

は、スピンドルコート法やディッピング法等のウェットプロセスが適用される。

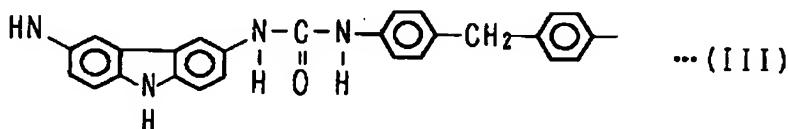
【0006】

【発明が解決しようとする課題】低分子系材料からなる蒸着膜によって発光層、正孔輸送層あるいは電子輸送層を形成した有機EL素子では、前記の蒸着膜の再結晶化や凝集化によって劣化が進行しやすい。

【0007】PPV誘導体等の高分子系材料を用いればその再結晶化や凝集化による素子の劣化を抑制することができるが、当該高分子系材料からなる層の形成は、上述したようにウェットプロセスによって行われている。このため、1つの有機EL素子を作製する際には、高分子系材料からなる層を成膜するためのウェットプロセスと少なくとも陰極を形成するためのドライプロセスの両方を行わなければならなくなる。その結果として、有機EL素子を作製するための手間およびコストが増大する。

【0008】本発明は、劣化が起こりにくいものをドライプロセスのみによって得ることが可能な有機EL素子を提供することを目的とする。

【0009】



【0014】この後、上記の蒸着重合膜上にMg-Ag合金膜を真空蒸着法によって成膜した。

【0015】当該Mg-Ag合金膜まで形成することにより、図1(a)に示すように、ガラス基板1上にITO膜2、蒸着重合膜3aおよびMg-Ag合金膜5が順次積層されてなる有機EL素子6aが得られた。この有機EL素子6aにおいては、前記の蒸着重合膜3aが正孔輸送層兼発光層兼電子輸送層として機能すると考えられる。

【0016】上記の有機EL素子6aにおけるITO膜2を陽極として利用し、Mg-Ag合金膜5を陰極として利用して当該有機EL素子6aに直流電圧を印加したところ、カルバゾール由来の青色発光が観察された。

【0017】図2は、印加電圧を変化させた時の印加電圧と青色発光の輝度の関係を示す。横軸は、印加電圧を単位Vで表し、縦軸は青色発光の輝度を単位cd/m²で表す。印加電圧1~10Vの範囲で輝度は10⁻²~10⁻¹cd/m²程度である。

【0018】(実施例2)実施例1におけるのと全く同条件の下にITO基板上にポリウレアからなる蒸着重合膜を形成した後、当該蒸着重合膜上に膜厚50nmのA1q₁膜を真空蒸着法によって成膜し、更に、当該A1q₁膜上にMg-Ag合金膜を真空蒸着法によって成膜した。

【課題を解決するための手段】本発明の有機EL素子は、蒸着重合膜を有し、該蒸着重合膜が正孔輸送層または発光層として機能することを特徴とするものである。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。

【0011】(実施例1)まず、片面にITO膜が成膜されているガラス基板(以下、この基板を「ITO基板」という。)を用意した。

10 【0012】次いで、このITO基板におけるITO膜上に、10⁻⁴Paの真空中で3,6-ジアミノカルバゾールと4,4'-ジイソシアヌメチレンジフェニルとをそれぞれ1nm/sの蒸着速度の下に同時に蒸着させた後、別の真空容器中において200°Cで1時間熱処理を施して、前記のITO膜上に膜厚50nmの蒸着重合膜を形成した。なお、同一の真空容器中で熱処理してもよいであろう。この蒸着重合膜は、下式(III)で表される繰返し単位を有するポリウレアである。

【0013】

20 【化2】

【0019】当該Mg-Ag合金膜まで形成することにより、図1(b)に示すように、ガラス基板1上にITO膜2、蒸着重合膜3b、A1q₁膜4およびMg-Ag合金膜5が順次積層されてなる有機EL素子6bが得られた。

【0020】上記の有機EL素子6bにおけるITO膜2を陽極として利用し、Mg-Ag合金膜5を陰極として利用して当該有機EL素子6bに直流電圧を印加したところ、A1q₁由来の緑色発光が観察された。

【0021】図2に、このときの印加電圧と輝度の関係を示す。印加電圧5Vから輝度が大きく立ち上がり、印加電圧13Vで5×10²cd/m²以上のピークを形成している。この有機EL素子6bにおいては、前記の蒸着重合膜3bが正孔輸送層として機能し、前記のA1q₁膜4が発光層兼電子輸送層として機能すると考えられる。

【0022】(実施例3)3,6-ジアミノカルバゾールと4,4'-ジイソシアヌメチレンジフェニルとを同時に蒸着させると共に、赤色蛍光色素である4-ジシアノメチレン-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-2-メチル-4H-ピラン(以下、このものを「DCM」と略記する。)をも同時に蒸着させた以外は実施例1におけるのと同じ要領で、図1(c)に示すように、50 ガラス基板1上にITO膜2、蒸着重合膜(DCMを分

散させたもの) 3 c および Mg - Ag 合金膜 5 が順次積層されてなる有機 EL 素子 6 c を製造した。

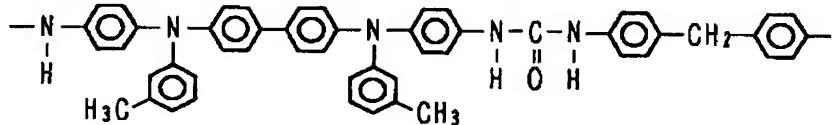
【0023】この有機 EL 素子 6 c における上記の蒸着重合膜 3 c は、前記の式(III) で表される繰返し単位を有するポリウレア中に DCM が 5wt% 分散したものであり、当該蒸着重合膜 3 c は正孔輸送層兼発光層兼電子輸送層として機能すると考えられる。

【0024】上記の有機 EL 素子 6 c における ITO 膜 2 を陽極として利用し、Mg - Ag 合金膜 5 を陰極として利用して当該有機 EL 素子 6 c に直流電圧を印加したところ、DCM 由来の赤色発光が観察された。

【0025】図2に、このときの印加電圧と輝度の関係を示す。印加電圧 1~13V の範囲で輝度は 1×10^{-2} ~ 2×10^{-1} cd/m² 程度である。

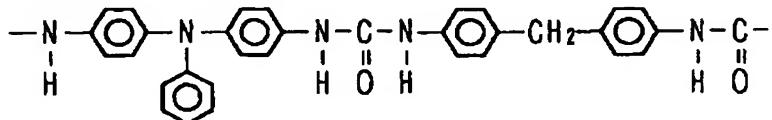
【0026】(実施例4) 実施例3におけるのと同条件で蒸着重合膜を形成した以外は実施例2におけるのと同じ要領で、図1 (d) に示すように、ガラス基板1上に ITO 膜 2、蒸着重合膜 (DCMを分散させたもの) 3 d、A1q、膜 4 および Mg - Ag 合金膜 5 が順次積層されてなる有機 EL 素子 6 d を製造した。

【0027】上記の有機 EL 素子 6 d における ITO 膜 2 を陽極として利用し、Mg - Ag 合金膜 5 を陰極とし



【0033】上記の有機 EL 素子における ITO 膜を陽極として利用し、Mg - Ag 合金膜を陰極として利用して当該有機 EL 素子に直流電圧を印加したところ、A1q、由来の緑色発光が観察された。当該蒸着重合膜は正孔輸送層として機能すると考えられる。

【0034】(実施例6) 3, 6-ジアミノカルバゾールに代えてジアミノトリフェニルアミンを用いた以外は実施例2におけるのと同じ要領で、ガラス基板上に I T



【0037】上記の有機 EL 素子における ITO 膜を陽極として利用し、Mg - Ag 合金膜を陰極として利用して当該有機 EL 素子に直流電圧を印加したところ、A1q、由来の緑色発光が観察された。当該蒸着重合膜は正孔輸送層として機能すると考えられる。

【0038】以上、実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0039】例えば、正孔輸送層として機能する蒸着重合膜は、正孔輸送性を有する物質、例えばカルバゾール、TPD、トリフェニルアミン等に由来する官能基を

て利用して当該有機 EL 素子 6 d に直流電圧を印加したところ、A1q、由来の緑色発光が観察された。

【0028】図2に、このときの印加電圧と輝度の関係を示す。印加電圧が 6V を越えると輝度は大きく立ち上がり、印加電圧 16V 付近で輝度は 4×10^2 cd/m² 程度のピークを形成している。この有機 EL 素子 6 d における上記の蒸着重合膜 3 d は、正孔輸送層として機能すると考えられる。

【0029】図2の実験結果において、蒸着重合膜に電子輸送層としての機能も課した実施例1、3の結果と較べ、蒸着重合膜を正孔輸送層として用いた実施例2、4の結果は著しく優れている。

【0030】(実施例5) 3, 6-ジアミノカルバゾールに代えてジアミノTPDを用いた以外は実施例2におけるのと同じ要領で、ガラス基板上に ITO 膜、蒸着重合膜、A1q、膜および Mg - Ag 合金膜が順次積層されてなる有機 EL 素子を製造した。

【0031】この有機 EL 素子における上記の蒸着重合膜は、下式(IV) で表される繰返し単位を有するポリウレアである。

【0032】

【化3】

O膜、蒸着重合膜、A1q、膜および Mg - Ag 合金膜が順次積層されてなる有機 EL 素子を製造した。

【0035】この有機 EL 素子における上記の蒸着重合膜は、下式(V) で表される繰返し単位を有するポリウレアである。

【0036】

【化4】

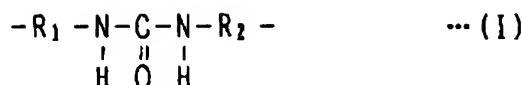
40 繰返し単位中に含むものであればよく、当該蒸着重合膜の構造の具体例としては、ポリウレア、ポリアゾメチノ、ポリイミド、ポリアミド等が挙げられる。

【0040】これらの蒸着重合膜の中でも、水の生成を伴わない縮重合反応によって成膜し得る蒸着重合膜、例えばポリウレアが好ましい。蒸着重合膜を成膜する際に水が生成すると、この水分によって有機 EL 素子が劣化してしまう危険性がある。

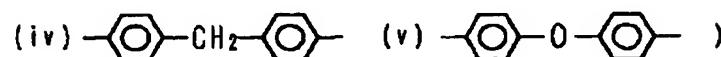
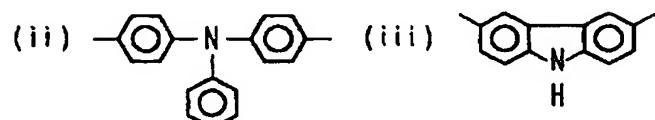
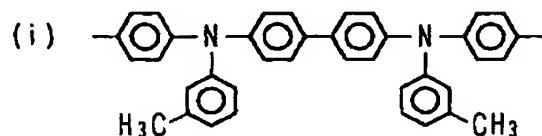
【0041】上記のポリウレアとしては、実施例で成膜したものも含め、下記一般式(I)

【0042】

【化5】



(式中のR₁, R₂は、それぞれ下記(i)~(v)から選ばれた互いに異なる官能基を表す。)



【0043】で表される繰返し単位を有するものを利用
することができる。

【0044】上記の一般式(I)で表される繰返し単位を
有するポリウレアは、実施例で示した原料を用いる以外

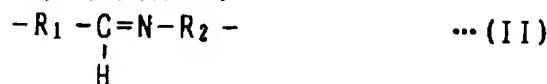


この場合、上記の一般式(I)においてR₁が(i)の官能基、R₂が(i)の官能基であるポリウレアが得られる。

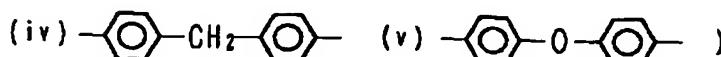
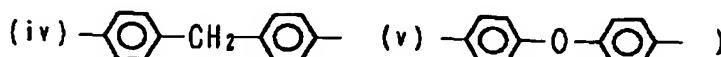
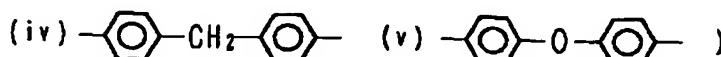
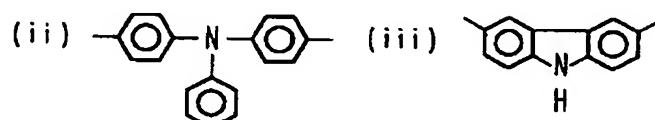
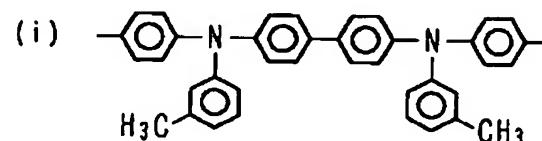
【0046】(B) ジアミノトリフェニルアミン、ト
リフェニルアミンジイソシアネート

この場合、上記の一般式(I)においてR₁が(ii)の官能基、R₂が(ii)の官能基であるポリウレアが得られ
る。

【0047】(C) ジアミノカルバゾール、カルバゾ



(式中のR₁, R₂は、それぞれ下記(i)~(v)から選ばれた互いに異なる官能基を表す。)



に、下記(A)~(C)の組合せの原料を用いること
により得ることができる。

【0045】

TPDジイソシアネート

CCN-R-NCC

ールジイソシアネート

この場合、上記の一般式(I)においてR₁が(iii)の官能基、R₂が(iii)の官能基であるポリウレアが得られる。

【0048】一方、前記のポリアゾメチソウレアとしては、下記一般式(II)

【0049】

【化6】

【0050】で表される繰返し単位を有するものを利用することができる。

【0051】上記の一般式(II)で表される繰返し単位を有するポリアゾメチレンは、下記(a)の組合せの原料を用いることにより得ることができる。

【0052】(a) TPDジアルデヒドとジアミノトリフェニルアミン

正孔輸送層として機能する蒸着重合膜は、所望の原料を蒸着させた後、同じ真空または別の真空雰囲気中において概ね150～200℃で1～2時間熱処理することにより、得ることができる。

【0053】上記の蒸着重合膜の中には、実施例1で示したように正孔輸送層兼発光層として機能し得るものもあるが、発光特性の高い有機EL素子を得るうえからは、実施例5で示したように、上記の蒸着重合膜を形成する際に当該蒸着重合膜中に蛍光色素を分散させて、この蛍光色素に由来する発光を生じる正孔輸送層兼発光層を形成する方が好ましく、更には、蒸着重合膜とは別に発光層を形成する方が好ましい。

【0054】蒸着重合膜を形成する際に当該蒸着重合膜中に蛍光色素を分散させて、この蛍光色素に由来する発光を生じる正孔輸送層兼発光層を形成しようとする場合、前記の蛍光色素としては、実施例で用いたDCM以外に、クマリン、キナクリドン、ナイルレッド、ルブレン、Alq₃等を用いることができる。これらの蛍光色素の中には、有機EL素子用の発光材料として単独で用いた場合には濃度消光によって発光しない材料、例えばDCM、キナクリドン、クマリン、ナイルレッド、ルブレンも含まれるが、蒸着重合膜中に分散させる際の濃度を濃度消光が起こらない濃度とすることにより、当該蛍光色素に由来する発光を生じる正孔輸送層兼発光層を形成することが可能になる。

【0055】正孔輸送層兼発光層として機能し得る蒸着重合膜上に発光層兼電子輸送層として機能し得る層を別途形成した場合に、前記の蒸着重合膜と前記別途形成した層のどちらが実際に発光層として機能するかは、蛍光量子収率、キャリア輸送性、分子の最高被占準位(HOMO)、最低空準位(LUMO)に応じて決まる。したがって、どちらの層(膜)を実際に発光層として利用するかは、蛍光量子収率、キャリア輸送性、分子の最高被占準位(HOMO)、最低空準位(LUMO)に応じて適宜選択可能である。

【0056】本発明の有機EL素子は、正孔輸送層または発光層として機能する上述の蒸着重合膜(正孔輸送層兼発光層として機能する場合を含む。)を有していればよく、他の層としては公知のものを利用することができる。ただし、当該蒸着重合膜以外の層としてウェットプ

ロセスによって形成されるものを用いた場合には、前述したように、目的とする有機EL素子を得るために要する手間およびコストが増大する。したがって、上述の蒸着重合膜以外の層としては、ドライプロセスによって形成されるものが好ましい。

【0057】蒸着重合膜以外にどのような層を形成するかは、目的とする有機EL素子の用途や当該有機EL素子に求められる特性等に応じて適宜選択可能である。

【0058】素子の劣化を抑止するという観点からすれば、陽極および陰極以外の全ての層を蒸着重合膜によって形成することが好ましい。一方、発光特性の高い有機EL素子を得るという観点からすれば、蒸着重合膜を正孔輸送層として利用し、当該蒸着重合膜上にAlq₃等からなる発光層もしくは発光層兼電子輸送層を形成し、その上に陰極を形成することが好ましい。

【0059】上記の蒸着重合膜には再結晶化や凝集化が起こりにくいので、当該蒸着重合膜以外の層をもドライプロセスによって形成することにより、劣化が起こりにくい有機EL素子をドライプロセスのみによって得ることができる。その結果として、劣化が起こりにくい有機EL素子を、その製造に要する手間およびコストを抑えつつ得ることが可能になる。さらに、全ての層をドライプロセスのみによって形成するようにすれば、異物の混入を比較的容易に防止することができるので、異物の混入に起因するダークスポット(非発光部)の発生を容易に抑制することができる。

【0060】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の有機EL素子は、劣化が起こりにくいものをドライプロセスのみによって得ることが可能な有機EL素子である。

【0061】したがって、本発明によれば、劣化が起こりにくく有機EL素子を得ることが容易になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1～実施例4で製造した有機EL素子の層構成を概略的に示す側面図である。

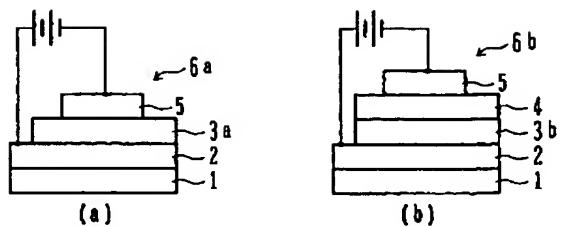
【図2】実施例1～実施例4で製造した有機EL素子についての印加電圧と輝度との関係を示すグラフである。

【図3】有機EL素子の一般的な層構成を概略的に示す側面図である。

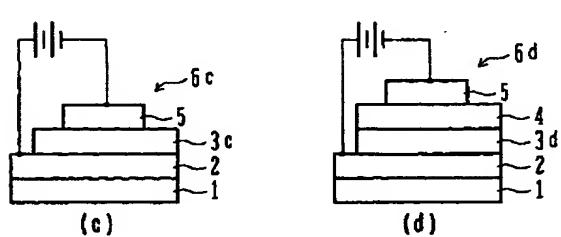
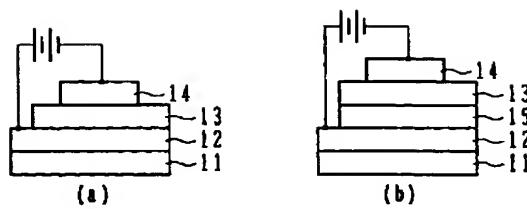
【符号の説明】

1…ガラス基板、2…ITO膜(陽極)、3a…蒸着重合膜(正孔輸送層兼発光層)、3b…蒸着重合膜(正孔輸送層)、3c…蛍光色素を分散させた蒸着重合膜(正孔輸送層兼発光層)、3d…蛍光色素を分散させた蒸着重合膜(正孔輸送層)、4…Alq₃膜(発光層兼電子輸送層)、5…Mg-Ag合金膜(陰極)、6a, 6b, 6c, 6d…有機EL素子

【図 1】

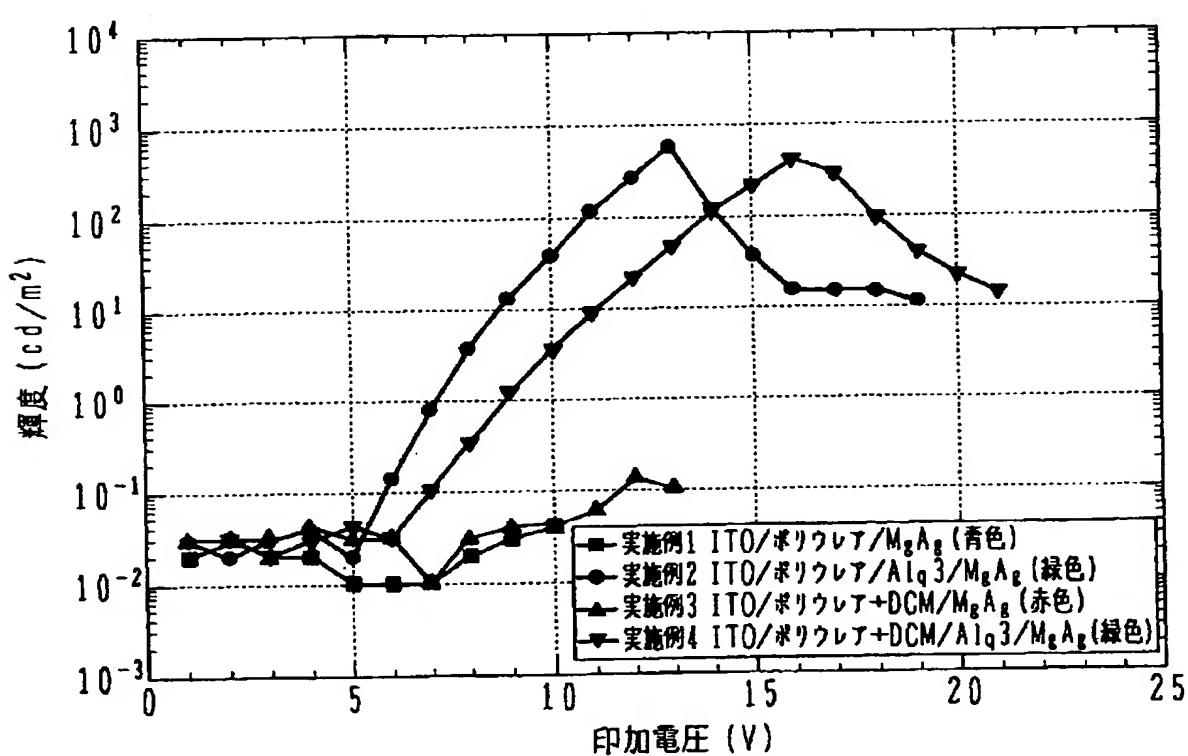


【図 3】



【図 2】

有機LED素子の電圧-輝度特性



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
H 05 B 33/22

識別記号

F I
H 05 B 33/22

テ-マコ-ト (参考)
D

(72) 発明者 小川 昭雄
神奈川県横浜市青葉区荏田西 1-3-1
スタンレー電気株式会社技術研究所内
(72) 発明者 高山 浩一
神奈川県横浜市青葉区荏田西 1-3-1
スタンレー電気株式会社技術研究所内

(72) 発明者 赤木 努
神奈川県横浜市青葉区荏田西 1-3-1
スタンレー電気株式会社技術研究所内
F ターム (参考) 3K007 AB04 AB06 AB11 CA01 CB01
DA01 DB03 EB00 FA01 FA03
4K029 AA11 AA24 BA62 BB02 BC03
BC07 BD01 CA01 DB06